

Method for reducing the quantity of residual monomers in aqueous polymerise dispersions

Patent number: DE19942776

Also published as:

Publication date: 2001-03-15

WO0118070 (A1)

Inventor: HEIBEL CLAUDIA [DE]; SCHNEIDER REINHARD [DE]; BECKMANN EBERHARD [DE]

EP1214358 (A1)

Applicant: BASF AG [DE]

US6639048 (B1)

Classification:

- **international:** C08F6/10

- **European:** C08F6/00D

Application number: DE19991042776 19990908

Priority number(s): DE19991042776 19990908

Abstract of DE19942776

The invention relates to a method for reducing the quantity of residual monomers in aqueous polymerise dispersions by post-treating them with a redox initiator system.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)



⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

Offenlegungsschrift

⑯ DE 199 42 776 A 1

⑯ Int. Cl. 7:

C 08 F 6/10

DE 199 42 776 A 1

⑯ Aktenzeichen: 199 42 776.3
⑯ Anmeldetag: 8. 9. 1999
⑯ Offenlegungstag: 15. 3. 2001

⑯ Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑯ Erfinder:

Heibel, Claudia, Dr., 69469 Weinheim, DE;
Schneider, Reinhard, Dr., 67136 Fußgönheim, DE;
Beckmann, Eberhard, Dr., 67435 Neustadt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Verfahren zur Verminderung der Restmonomerenmenge in wässrigen Polymerisatdispersionen
⑯ Verfahren zur Verminderung der Restmonomerenmenge in wässrigen Polymerisatdispersionen durch Nachbehandlung mit einem Redoxinitiatorensystem.

DE 199 42 776 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verminderung der Restmonomerenmenge in wässrigen Polymerisatdispersionen durch chemische Nachbehandlung mit einem Initiatorensystem.

5 Wässrige Polymerisatdispersionen enthalten nach ihrer Herstellung durch eine radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation neben einem Polymerisatfeststoffanteil von in der Regel 30 bis 75 Gew.-% noch einen unerwünschten Anteil an nichtpolymerisierten, freien ethylenisch ungesättigten Monomeren ("Restmonomere"). Dieser ist zurückzuführen auf eine unvollständige Polymerisation der in der radikalischen Hauptpolymerisation eingesetzten ethylenisch ungesättigten Monomeren, die meist bis zu einem Monomerenumsatz von 95 Gew.-% und bevorzugt von 98 bis 99 Gew.-% 10 geführt wird. Vor allem aus toxikologischen Gründen fordert der Markt wässrige Polymerisatdispersionen mit einem niedrigen Gehalt an Restmonomeren bei gleichbleibenden Verarbeitungs- und Anwendungseigenschaften.

Für den Einsatz von Reduktionsmitteln auf Basis organischer Carbonylverbindungen bei der chemischen Nachbehandlung von wässrigen Polymerisatdispersionen muß von folgendem Stand der Technik ausgegangen werden.

15 Gemäß WO 95/33775 können zur chemischen Nachbehandlung von wässrigen Polymerisatdispersionen Redoxsysteme eingesetzt werden, deren Reduktionsmittel ein Addukt aus Hydrogensulfitanion und einem Keton mit 3 bis 8 C-Atomen und/oder die konjugierte Säure dieses Addukts umfaßt. Die Nachbehandlung wird in Anwesenheit von im wässrigen Medium löslichen Metallverbindungen vorgenommen.

20 Dic EP-A 767 180 empfiehlt für die Reduktion von Restmonomerenenghalten ein Redoxinitiatorensystem aus organischen Hydroperoxiden, die nicht oder nur sehr schlecht in Wasser löslich sind und u. a. Addukten aus Aldehyden, deren Kohlenstoffkette 4 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist und Bisulfiten.

25 Dic beim Deutschen Patent- und Markenamt unter der Anmeldenummer 19839199.4 eingereichte Anmeldung offenbart die Absenkung der Restmonomerenengehalte in wässrigen Polymerisatdispersionen durch Nachbehandlung mit einem Redoxinitiatorensystem, welches aus einem peroxidhaltigen Oxidationsmittel und einem Umsetzungsprodukt aus Aldehyden und anorganischen Dithioniten besteht.

30 In der DE-A 197 43 759 werden Reduktionsmittel von auf Basis substituierter Carbonylverbindungen zugänglichen Sulfinsäurederivaten offenbart, die u. a. als Bestandteil von Redoxinitiatorensystemen auch in der radikalisch initiierten wässrigen Emulsionspolymerisation eingesetzt werden.

35 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein neues wirksames Verfahren zur Verminderung der Restmonomerenmenge in wässrigen Polymerisatdispersionen bereitzustellen. Außerdem soll die Verminderung der Restmonomerenmenge ohne Bildung von Mikrokoagulat erfolgen und sich leicht technisch nutzen lassen.

30 Es wurde nun gefunden, daß sich die Menge an Restmonomeren in wässrigen Polymerisatdispersionen vorteilhaft verringern läßt, wenn man die chemische Nachbehandlung der Restmonomere enthaltenden wässrigen Polymerisatdispersionen unter Zugabe eines Redoxinitiatorensystems durchführt, das im wesentlichen

35 a) 0,001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zur Herstellung der Polymerisatdispersion verwendeten Gesamtmonomerenmenge,
a₁) wenigstens eines Oxidationsmittels



40 worin R¹ Wasserstoff, eine Alkyl- oder eine Arylgruppe bedeutet, und/oder
a₂) wenigstens einer in wässrigem Medium Wasserstoffperoxid freisetzende Verbindung, und
b) 0,005 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zur Herstellung der Polymerisatdispersion verwendeten Gesamtmonomerenmenge, wenigstens eines Reduktionsmittels, hergestellt aus
b₁) einer Carbonylverbindung der allgemeinen Formel I



45 worin
50 R² für ein Wasserstoffatom, eine Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppe steht, wobei diese Gruppe 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Hydroxy, Alkyl, O-Alkyl, Halogen und Trihalogenmethyl, und
R³ für -CO₂M, -SO₃M, -(C=O)R⁴ oder -CO₂R⁵ steht, wobei M für ein Wasserstoffatom, ein Ammoniumion, ein einwertiges Metallion oder ein Äquivalent eines zweiwertigen Metallions der Gruppen Ia, IIa, IIb, IVa, oder VIIb des Periodensystems steht, R⁴ für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe steht und R⁵ für eine Alkylgruppe steht,
55 und für den Fall, daß R² für eine Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppe steht R³ auch eine Methylgruppe sein kann, und
b₂) einem anorganischen Dithionit,

60 umfaßt.
Das wenigstens eine Oxidationsmittel des Redoxinitiatorensystems soll in der Lage sein, Radikale zu bilden. Im erfindungsgemäßen Redoxinitiatorensystem wird bevorzugt Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel eingesetzt. Häufig werden aber auch Kaliumperoxid, Natriumperoxid, Natriumperborat sowie weitere in wässrigem Medium Wasserstoffperoxid bildende Vorstufen verwendet. Ferner können beispielsweise auch Ammonium-, Kalium- oder Natriumsulfat, 65 Peroxodischwefelsäure und deren Mono- und Di-Ammonium-, -Kalium- oder -Natriumsalze sowie Ammonium-, Kalium- oder Natriumperphosphat oder -diperphosphat, Kaliumpermanganat und andere Salze von Persäuren eingesetzt werden. Prinzipiell ebenfalls geeignet sind organische Hydroperoxide, wie beispielsweise tert.-Butylhydroperoxid und

Cumolhydroperoxid. Auch ist es möglich, Gemische verschiedener Oxidationsmittel einzusetzen.

Die Menge des erfundungsgemäß in der Nachbehandlung zugesetzten wenigstens einen Oxidationsmittels liegt üblicherweise im Bereich von 0,001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt bei 0,002 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 0,003 bis 2 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt bei 0,01 bis 1 Gew.-% und vorzugsweise bei 0,02 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die zur Herstellung der Polymerisatdispersion verwendeten Gesamtmonomerenmenge.

In der erfundungsgemäß Nachbehandlung werden als wenigstens ein Reduktionsmittel Umsetzungsprodukte aus Carbonylverbindungen der allgemeinen Formel I mit anorganischen Dithioniten, wie beispielsweise Natriumdithionit, Kaliumdithionit, Magnesiumdithionit, Calciumdithionit, Strontiumdithionit, Bariumdithionit und Zinkdithionit oder Gemische davon verwendet. Bevorzugt wird Natriumdithionit eingesetzt.

Erfundungsgemäß werden als Carbonylverbindungen der allgemeinen Formel I Verbindungen verwendet, worin R² für ein Wasserstoffatom, eine Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppe steht, wobei diese Gruppe 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Hydroxy, Alkyl, O-Alkyl, Halogen und Trihalogenmethyl, und R³ für -CO₂M, -SO₃M, -(C=O)R⁴ oder -CO₂R⁵ steht, wobei M für ein Wasserstoffatom, ein Ammoniumion, ein einwertiges Metallion oder ein Äquivalent eines zweiwertigen Metallions der Gruppen Ia, IIa, IIb, IVa, oder VIIb des Periodensystems steht, R⁴ für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe steht und R⁵ für eine Alkylgruppe steht, und für den Fall, daß R² für eine Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppe steht R³ auch eine Methylgruppe sein kann.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besitzen die nachfolgend aufgeführten Ausdrücke vorzugsweise folgende Bedeutung: Alkyl steht für geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen, die in der Regel 1 bis 6, und häufig 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen. Beispiele sind für Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, tert-Butyl, n-Hexyl etc. Entsprechendes gilt für die Alkylgruppe innerhalb von O-Alkyl. Alkenyl steht für geradkettige oder verzweigte Alkenylgruppen, die in der Regel 3 bis 8 Kohlenstoffatome und häufig 3 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen. Eine bevorzugte Alkenylgruppe ist die Allylgruppe. Cycloalkyl steht insbesondere für C₃- bis C₆-Cycloalkyl, wobei Cyclopentyl und Cyclohexyl besonders bevorzugt sind. Aryl steht vorzugsweise für Phenyl oder Naphthyl. Wenn der Arylrest für eine Phenylgruppe steht und substituiert ist, so weist er vorzugsweise zwei Substituenten auf. Diese sind insbesondere in der 2- und/oder 4-Stellung vorhanden. Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom und Iod, vorzugsweise für Chlor und Brom und im Fall von Trihalogenmethyl vorzugsweise für Fluor. M steht vorzugsweise für ein Ammonium-, Alkalimetall- oder ein Äquivalent eines Erdalkali- oder Zinkions. Geeignete Alkalimetallionen sind insbesondere Natrium- und Kaliumionen, geeignete Erdalkalimetallionen sind vor allem Magnesium- und Calciumionen.

Vorzugsweise wird eine Carbonylverbindung der allgemeinen Formel I eingesetzt, worin R² für ein Wasserstoffatom und R³ für -CO₂M oder -CO₂R⁴ steht und M und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben. Insbesondere bevorzugt ist Glyoxalsäure (R² steht für Wasserstoffatom und R³ steht für -CO₂M, wobei M ebenfalls für Wasserstoffatom steht) bzw. deren Monohydrat. Ebenfalls von besonderer Bedeutung sind Carbonylverbindungen, in denen R² für Methyl, Ethyl, Propyl und R³ für Methyl steht. Häufig wird Aceton (R² und R³ steht für Methyl) eingesetzt.

Carbonylverbindungen der allgemeinen Formel I und anorganische Dithionite können im wenigstens einen Reduktionsmittel im molaren Verhältnis von 0,1 zu 1 bis 1 zu 0,1, bevorzugt von 0,3 zu 1 bis 1 zu 0,3, besonders bevorzugt 0,5 zu 1 bis 1 zu 0,5 und ganz besonders bevorzugt 1 zu 0,5 eingesetzt werden.

Die Menge am erfundungsgemäß eingesetzten wenigstens einen Reduktionsmittel liegt üblicherweise im Bereich von 0,005 bis 5 Gew.-%, bevorzugt bei 0,01 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 0,03 bis 2 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt bei 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die zur Herstellung der Polymerisatdispersion verwendeten Gesamtmonomerenmenge. Auch höhere Mengen an Reduktionsmittel sind möglich, in der Regel aber wirtschaftlich nicht sinnvoll.

Für die Nachbehandlung vorteilhaft ist der Einsatz von Metallverbindungen, welche vollständig im wässrigen Medium der Polymerisatdispersion löslich sind und deren metallische Komponente darüber hinaus in der Lage ist, in mehreren Wertigkeitsstufen vorliegen zu können. Die gelösten Metallionen wirken katalytisch und unterstützen die Elektronenübertragungsreaktionen zwischen den eigentlich wirksamen Oxidations- und Reduktionsmitteln. Als gelöste Metallionen kommen prinzipiell Eisen-, Kupfer-, Mangan-, Vanadin-, Nickel-, Cobalt-, Titan-, Cer- oder Chromionen in Betracht. Selbstverständlich ist es auch möglich, Gemische verschiedener, sich nicht störender Metallionen, wie beispielsweise das System Fe^{2/3+}/VSO₄²⁻, zu verwenden. Häufig werden Eisenionen eingesetzt.

Die gelösten Metallionen werden in katalytischen Mengen, üblicherweise im Bereich 1 bis 1000 ppm, häufig 5 bis 500 ppm und oft 10 bis 100 ppm, bezogen auf die zur Herstellung der Polymerisatdispersion verwendeten Gesamtmonomerenmenge, verwendet.

Die Komponenten des erfundungsgemäß verwendeten Redoxinitiatorensystems werden zweckmäßigerweise zur Nachbehandlung der auf ca. 50 bis 150°C, bevorzugt 60 bis 120°C und besonders bevorzugt auf 80 bis 100°C erhitzen Polymerisatdispersion bevorzugt bei Normaldruck, gegebenenfalls aber auch bei einem Druck von größer oder kleiner 1 bar (absolut), unter Röhren allmählich gleichzeitig oder nacheinander zudosiert, wobei im letzten Fall bevorzugt zuerst das wenigstens eine Oxidationsmittel zugesetzt wird. Besonders günstig ist das gleichzeitige Zudosieren des wenigstens eines Oxidations- und des wenigstens einen Reduktionsmittels über zwei separate Zuläufe. Dahei kann die Zugabe der Initiatorenkomponenten beispielsweise von oben, unten oder durch die Seite des Reaktors erfolgen. Bevorzugt wird das Initiatorenensemble jedoch von unten dosiert. Da die optimale Dauer der Initiatorenzudosierung von der Monomerenzusammensetzung, der Größe des Reaktionsansatzes und der Reaktorgeometrie abhängig ist, ist es zweckmäßig, diese in einfacher durchzuführenden Vorversuchen zu ermitteln. Abhängig von der gestellten Aufgabe, kann die Dauer der Initiatorenzugabe wenige Sekunden oder mehrere Stunden betragen. Werden katalytische Mengen an Metallverbindung in der Nachbehandlung eingesetzt, ist es besonders günstig diese der Polymerisatdispersion vor der Zugabe des wenigstens eines Oxidations- und des wenigstens einen Reduktionsmittels zuzusetzen.

Die Nachbehandlung wird üblicherweise bei einem pH-Wert \leq 8 durchgeführt. Zur pH-Einstellung der wässrigen Polymerisatdispersion können prinzipiell Basen, wie beispielsweise Natronlauge, Ammoniakwasser oder Triethanolamin verwendet werden. Für die Nachbehandlung der wässrigen Polymerisatdispersion ist ein pH-Bereich von \geq 2 und \leq 8

günstig, bevorzugt ist ein pH-Bereich zwischen ≥ 3 und ≤ 7 . Bei der pH-Einstellung mit Basen kann es unter ungünstigen Umständen zu lokalen Bereichen mit kurzfristig höheren pH-Werten kommen, in denen die gegebenenfalls zugesetzten katalysierenden Metallionen in schwerlösliche Hydroxide oder Hydroxo-Komplexe überführt würden. Zur Aufrechterhaltung ausreichender Metallionenkonzentrationen während der Nachbehandlung ist daher der Zusatz von Komplexiermitteln, wie beispielsweise Lthyldiamintetraessigsäure (LD'TA), Nitritoltriessigsäure und Diethylentriaminpentaeessigsäure und/oder deren jeweiliger Natriumsalze und/oder die Verwendung von stabilen Metallionenkomplexen, wie beispielsweise Eisen-(III)-Natrium-Ethyldiamintetraacetat (Fe/Na-EDTA) von besonderem Vorteil.

Das erfundsgemäße Verfahren eignet sich besonders zur Verminderung der Restmonomerenmenge in wässrigen Polymerisatdispersionen, die durch radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation von wenigstens einem ethylenisch ungesättigten Monomeren erhältlich sind.

10 lenisch ungesättigten Monomeren ernährt sind.

Als wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer kommen für das erfundungsgemäße Verfahren u. a. insbesondere in einfacher Weise radikalisch polymerisierbare Monomere in Betracht, wie beispielsweise die Olefine Ethylen, vinylaromatische Monomere, wie Styrol, α -Methylstyrol, α -Chlorstyrol oder Vinyltoluole, Ester aus Vinylalkohol und 1 bis 18 C-Atome aufweisenden Monocarbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butyrat, Vinyllaurat und Vinylstearat, Ester aus vorzugsweise 3 bis 6 C-Atome aufweisenden α, β -monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, wie insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure, mit im allgemeinen 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 4 C-Atome aufweisenden Alkanolen, wie besonders Acrylsäuro- und Methacrylsäuremethyl-, -ethyl-, -n-butyl-, -iso-butyl und -2-ethylhexylster, Malcinsäuredimethylster oder Maleinsäure-di-n-butylester, Nitrile α, β -monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wie Acrylnitril sowie C₄₋₈-konjugierte Diene, wie 1,3-Butadien und Isopren. Die genannten Monomere bilden im Fall von ausschließlich nach der Methode der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation erzeugten wässrigen Polymerisationsdispersionen in der Regel die Hauptmonomeren, die, bezogen auf die Gesamtmenge der nach dem Verfahren der radikalisch initiierten wässrigen Emulsionspolymerisation zu polymerisierenden Monomeren normalerweise einen Anteil von mehr als 50 Gew.-% auf sich vereinen. In aller Regel weisen diese Monomeren in Wasser bei Normalbedingungen (20°C, 1 atm) lediglich eine mäßige bis geringe Löslichkeit auf.

Monomere, die unter den vorgenannten Bedingungen eine erhöhte Wasserlöslichkeit aufweisen, sind beispielsweise α, β -monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren und deren Amide, wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Acrylamid und Methacrylamid, ferner Vinylsulfonsäure und deren wasserlösliche Salze sowie N-Vinylpyrrolidon.

30 Im Fall von ausschließlich nach der Methode der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation erzeugten wässrigen Polymerdispersionen werden die vorgenannten, eine erhöhte Wasserslöslichkeit aufweisenden Monomeren im Normalfall lediglich als modifizierende Monomere einpolymerisiert. In diesem Fall werden Mengen von weniger als 50 Gew.-%, in der Regel 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierten Monomeren verwendet.

35 Monomere, die üblicherweise die innere Festigkeit der Verfilmungen der wässrigen Polymerisatdispersionen erhöhen, weisen normalerweise wenigstens eine Epoxy-, Hydroxy-, N-Methylol- oder Carbonylgruppe, oder wenigstens zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen auf. Beispiele hierfür sind N-Alkylolamide von 3 bis 10 C-Atome aufweisenden α , β -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, unter denen das N-Methylolacrylamid und das N-Methylolmethacrylamid ganz besonders bevorzugt sind sowie deren Ester mit 1 bis 4 C-Atomen aufweisenden Alkanolen. Daneben kommen auch zwei Vinylreste aufweisende Monomere, zwei Vinylidenreste aufweisende Monomere sowie zwei Alkenyreste aufweisende Monomere in Betracht. Besonders vorteilhaft sind dabei die Di-Ester zweiseitiger Alkohole mit α , β -monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren unter denen die Acryl- und Methacrylsäure bevorzugt sind. Beispiele für derartige zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisende Monomere sind Alkylenglykoldiacrylate und -dimethacrylate wie Ethylenglykoldiacrylat, 1,2-Propylenglykoldiacrylat, 1,3-Propylenglykoldiacrylat, 1,3-Butylenglykoldiacrylat, 1,4-Butylenglykoldiacrylate und Ethylenglykoldimethacrylat, 1,2-Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butylenglykoldimethacrylat, 1,4-Butylenglykoldimethacrylate sowie Divinylbenzol, Vinylmethacrylat, Vinylacrylat, Allylmethacrylat, Allylacrylat, Diallymaleat, Diallylfumarat, Methylenbisacrylamid, Cyclopentadienylacrylat, Triallylcyanurat oder Triallylisocyanurat. In diesem Zusammenhang von besonderer Bedeutung sind auch die Methacrylsäure- und Acrylsäure-C₁-C₈-Hydroxylalkylester, wie n-Hydroxyethyl-, n-Hydroxypropyl- oder n-Hydroxybutylacrylat und -methacrylat sowie Verbindungen, wie Diacetonacrylamid und Acetylacetoxymethacrylat bzw. -methacrylat. Die vorgenannten Monomeren werden im Fall von ausschließlich nach der Methode der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation erzeugten wässrigen Polymerisatdispersionen, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, meist in Mengen von 0,5 bis 10 Gew-% eingesetzt.

55 Die Herstellung wässriger Polymerisatdispersionen ist vielfach vorgeschrieben und dem Fachmann daher hinreichend bekannt [vgl. z. B. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, S. 659 ff. (1987); D. C. Blackley, in High Polymer Latices, Vol. 1, S. 35 ff. (1966); Emulsion Polymerisation, Interscience Publishers, New York (1965) und Dispersionsen synthetischer Hochpolymerer, F. Hölscher, Springer-Verlag, Berlin (1969)]. Sie erfolgt durch Emulsionspolymerisation von wenigstens einer ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Monomeren in Gegenwart eines bevorzugt wasserlöslichen Polymerisationsinitiators sowie in Gegenwart von Emulgatoren und ggf. Schutzkolloiden und üblicherweise weiteren Zusatzstoffen. In der Regel erfolgt der Zusatz der Monomeren durch kontinuierlichen Zulauf. Als radikalischer Initiator ist die Verwendung von Peroxodischwefelsäure und/oder deren Salzen in Mengen von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, bevorzugt. Die Polymerisationstemperatur beträgt im allgemeinen 20 bis 150°C und bevorzugt 60 bis 120°C. Die Polymerisation findet ggf. unter Druck statt. Als Emulgatoren werden insbesondere anionische Emulgatoren allein oder im Gemisch mit nichtionischen Dispergiermitteln in einer Menge von insbesondere 0,5 bis 6 Gew.-% der Gesamtmonomerenmenge eingesetzt.

Die erfundungsgemäße Nachbehandlung der wässrigen Polymerisationsdispersion zur Verminderung der Restmonomermenge erfolgt insbesondere, nachdem die Gesamtmonomerenmenge in der radikalischen Emulsionspolymerisation zu

mindestens 95 Gew.-% und bringt zu mindestens 98 bis 99 Gew.-% umgesetzt wird. Die Verhältnisse bei der Hauptpolymerisation und bei der Nachbehandlung sind im allgemeinen verschieden. So erfolgt während der Hauptpolymerisation bei hoher Konzentration an Monomeren und wachsenden und somit immer hydrophober werdenden Oligomerradikalen der Radikaleintritt in die Dispersionspartikel leicht, während dieser bei der Nachbehandlung generell aufgrund der geringen Monomerenkonzentration und mangelnder wachsender Oligomerradikale sehr schwierig verläuft. Bei der Herstellung von wässrigen Polymerdispersionen sind daher in der Regel für die Hauptpolymerisation und die Nachbehandlung unterschiedliche Initiatorensysteme erforderlich.

Wie die Verfahren der radikalischen Polymerisation generell, erfolgt auch das erfindungsgemäße Verfahren in der Regel unter Inertgasatmosphäre (z. B. N₂, Ar).

Selbstverständlich ist es möglich, die nachbehandelnden wässrigen Polymerisatdispersionen einer Inertgas- und/oder Wasserdampfstripping zuzuführen. Es ist jedoch auch möglich, der erfindungsgemäßen chemischen Nachbehandlung eine Inertgas- und/oder Wasserdampfstripping voranzustellen.

Von Bedeutung ist auch, daß bei wässrigen Polymerisatdispersionen, deren Polymerisate mittels ionischer Initiierung oder durch radikalische Lösungspolymerisation hergestellt wurden, im Bedarfsfall ebenfalls eine erfindungsgemäße Nachbehandlung durchgeführt werden kann.

Beispiele

Beispiel 1

Eine Styrol/n-Butylacrylat-Dispersion, durch radikalische Polymerisation aus 23 kg Styrol, 25 kg n-Butylacrylat, 2 kg Acrylsäure, 1,2 kg Styrol-Saaltex (34 Gew.-% in Wasser, Teilchengröße ca. 30 bis 35 nm), 45 g Natriumlaurylsulfat, 225 g Dowfax® 2A1 (Dodecylphenoxybenzoldisulfonsäurenatriumsalz), 75 g Natriumhydroxid, 150 g Natriumperoxydisulfat und 46,755 kg Wasser bei 80°C hergestellt, wies einen Feststoffgehalt von 52 Gew.-% und einen pH-Wert von 4,3 auf.

1298 g dieser Dispersion setzte man 52 g destilliertes Wasser zu, so daß eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 50 resultierte. Die auf 50 Gew.-% verdünnte Dispersion enthielt 7398 ppm n-Butylacrylat, 764 ppm Styrol und 3140 ppm Acrylsäure. In der Nachbehandlung setzte man dieser wässrigen Polymerisatdispersion 0,02 g Fe/Na-EDTA-Komplex zu und erhitzte auf 85°C. Unter Rühren wurden anschließend gleichzeitig

- a) 30 g einer 0,68gew.-%igen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung und
- b) 30 g einer Lösung, hergestellt aus 0,51 g einer wässrigen 89gew.-%igen Natriumdithionit-Lösung, 0,44 g Glyoxylsäuremonohydrat und 29,05 g Wasser

in zwei getrennten Zuläufen mit einer Zulaufgeschwindigkeit von jeweils 10 g pro Stunde eindosiert. Die dabei resultierenden n-Butylacrylat- und Styrol-Restmengen wurden gaschromatographisch, die Acrylsäure-Restmengen mittels HPLC bestimmt. Die in der Nachbehandlung erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Restmonomerenmengen der wässrigen Polymerdispersion in der Nachbehandlung

Zeit Min	Styrol ppm	n-Butylacrylat ppm	Acrylsäure ppm
0	764	7398	3140
20	327	3180	
40	128	1564	
60	87	753	
120	2	173	
180	2	128	
240	2	126	10

Beispiel 2

Eine Styrol/n-Butylacrylat-Dispersion wurde wie in Beispiel 1 hergestellt. Sie wies einen Feststoffgehalt von 52 Gew.-% und einen pH-Wert von 4,3 auf.

1298 g dieser Dispersion setzte man 52 g destilliertes Wasser zu, so daß eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 50 resultierte. Die auf 50 Gew.-% verdünnte Dispersion enthielt 7348 ppm n-Butylacrylat, 753 ppm Styrol und 3080 ppm Acrylsäure. In der Nachbehandlung setzte man dieser wässrigen Polymerisatdispersion 0,02 g Fe/Na-EDTA-Komplex zu und erhitzte auf 85°C. Unter Rühren wurden anschließend gleichzeitig

- a) 30 g einer 0,68gew.-%igen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung und

b) 30 g einer Lösung hergestellt aus 0,51 g einer wässrigen 89gew.-%igen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Dithionit-Lösung, 0,28 g Aceton und 29,2 g Wasser

in zwei getrennten Zuläufen mit einer Zulaufgeschwindigkeit von jeweils 10 g pro Stunde eindosiert. Die dabei resultierenden n-Butylacrylat- und Styrol-Restmengen wurden gaschromatographisch, die Acrylsäure-Restmengen mittels HPLC bestimmt. Die in der Nachbehandlung erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

Restmonomerenmengen der wässrigen Polymerdispersion in der Nachbehandlung

	Zeit Min	Styrol ppm	n-Butylacrylat ppm	Acrylsäure ppm
0	753	7348	3080	
20	589	6203		
40	424	5230		
60	315	3831		
120	142	2173		
180	43	1128		
240	40	976		120

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verminderung der Restmonomerenmenge in wässrigen Polymeratdispersionen durch chemische Nachbehandlung mit einem Initiatorsystem, dadurch gekennzeichnet, daß man die chemische Nachbehandlung in der wässrigen Polymeratdispersion unter Zugabe eines Initiatorsystems durchführt, das im wesentlichen a) 0,001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zur Herstellung der Polymeratdispersion verwendeten Gesamtmonomerenmenge,

a₁) wenigstens eines Oxidationsmittels



worin R¹ Wasserstoff, eine Alkyl- oder eine Arylgruppe bedeutet, und/oder

a₂) wenigstens einer in wässrigem Medium Wasserstoffperoxid freisetzende Verbindung, und b) 0,005 bis 5 Gew.-% bezogen auf die zur Herstellung der Polymeratdispersion verwendeten Gesamtmonomerenmenge, wenigstens eines Reduktionsmittels, hergestellt aus b₁) einer Carbonylverbindung der allgemeinen Formel I



worin R² für ein Wasserstoffatom, eine Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppe steht, wobei diese Gruppe 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Hydroxy, Alkyl, O-Alkyl, Halogen und Trihalogenmethyl, und R³ für $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-(\text{C}=\text{O})\text{R}^4$ oder $-\text{CO}_2\text{R}^5$ steht, wobei M für ein Wasserstoffatom, ein Ammonium, ein einwertiges Metallion oder ein Äquivalent eines zweiwertigen Metallions der Gruppen Ia, IIa, IIb, IVa, oder VIIIb des Periodensystems steht, R⁴ für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe steht und R⁵ für eine Alkylgruppe steht, und für den Fall, daß R² für eine Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppe steht R³ auch eine Methylgruppe sein kann, und b₂) einem anorganischen Dithionit,

umfaßt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid ist.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung des wenigstens einen Reduktionsmittels Natriumdithionit eingesetzt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Carbonylverbindung der allgemeinen Formel I Glyoxalsäure eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß im wenigstens einem Reduktionsmittel die Carbonylverbindung der allgemeinen Formel I und das anorganische Dithionit im molaren Verhältnis von 0,1 zu 1 bis 1 zu 0,1 eingesetzt werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das wenigstens eine Oxidationsmittel und das wenigstens eine Reduktionsmittel der Polymeratdispersion während der Nachbehandlung gleichzeitig

DE 199 42 776 A 1

zeitig in separaten Zuläufen führt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Polymerisatdispersion während der Nachbehandlung 50 bis 150°C beträgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Nachbehandlung bei Normaldruck (1 bar absolut) durchführt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der Polymerisatdispersion während der Nachbehandlung ≥ 2 und ≤ 8 ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)